

## ARTIFICIAL SYNOVIA

**Publication number:** JP2002371007

**Publication date:** 2002-12-26

**Inventor:** OKADA KATSUZO; ISHIDA KAZUYOSHI; FUSHIMI HANEOKI

**Applicant:** OKADA KATSUZO

**Classification:**

- **international:** A61K9/08; A61K31/728; A61K38/00; A61K47/24; A61P19/02; A61K9/08; A61K31/726; A61K38/00; A61K47/24; A61P19/00; (IPC1-7): A61K38/00; A61K9/08; A61K31/728; A61K47/24; A61P19/02

- **European:**

**Application number:** JP20010185561 20010619

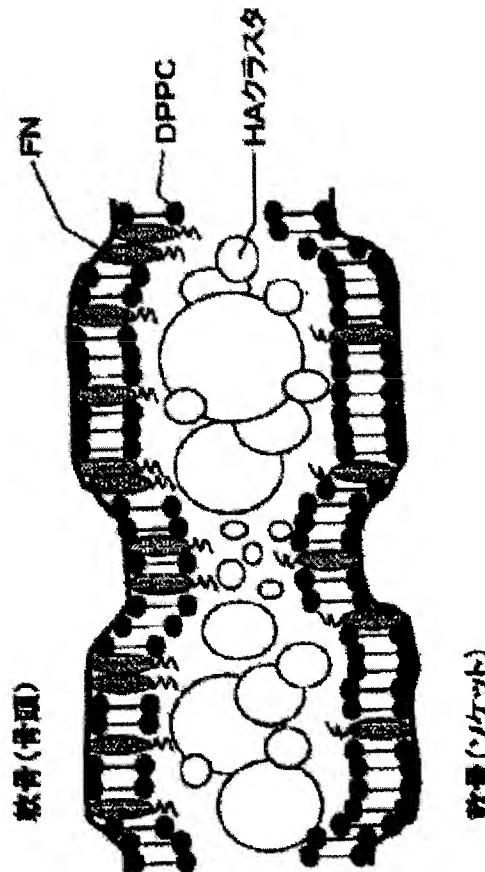
**Priority number(s):** JP20010185561 20010619

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002371007

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new artificial synovia replacing sodium hyaluronate. **SOLUTION:** This artificial synovia comprises dipalmitoylphosphatidylcholine(DPPC) and fibronectin(FN). Both DPPC and FN form films on the surfaces of joint cartilages in a joint and a cluster of sodium hyaluronate in the synovia of the joint exists in a nipped state between the films of DPPC and FN. By the structure, the artificial synovia which sufficiently protects the surface of the joint in the action of the joint and extremely reduces a longitudinal vibration occurring in a contact or a sliding of cartilages with each other may contain sodium hyaluronate.

HA+DPPC+FNでの軟骨面構造図



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-317007

(P2002-317007A)

(43)公開日 平成14年10月31日 (2002.10.31)

(51)Int.Cl?

C 0 8 F  
6/12  
2/01  
10/08

識別記号

F I

C 0 8 F  
6/12  
2/01  
10/08

ナ-マコ-ト(参考)

4 J 0 1 1  
4 J 1 0 0

書立請求 未請求 請求項の数3 O.L (全4頁)

(21)出願番号

特願2001-122776(P2001-122776)

(71)出願人 000003887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22)出願日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(72)発明者 細見泰弘

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井  
化学株式会社内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木俊一郎 (外1名)

Fターム(参考) 4J011 DA04 DB23 DB26 DB34  
4J100 AA02Q AA03Q AA04P AA07Q  
AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q  
CA01 CA03 EA01 GB05 GB18  
GC07 GC13

(54)【発明の名称】 プテン系重合体の製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 本発明のブテン系重合体の製造方法は、重合により得られたブテン系重合体を含む液状混合物を、重合器から抜き出す重合工程と、液状混合物が通過する細管と、細管内をブテン系重合体の溶解温度以上に加熱する加熱手段とからなる濃縮器に、上記液状混合物を導入して、液状混合物中の重合溶媒および/または未反応モノマーの少なくとも一部を蒸発させる濃縮工程と、濃縮工程で細管出口より得られた液状混合物を、ホッパーに導入し、ブテン系重合体と重合溶媒および/または未反応モノマーとを分離する分離工程とを有することを特徴としている。

【効果】 本発明によれば、重合器から抜き出されたブテン系重合体を含有する液状混合物を、効果的に濃縮してブテン系重合体を効率的に製造することができる。また、本発明によれば、分子量分布が広く、流動性に優れ、成型加工性に優れたブテン系重合体を、効率よく製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合により得られたブテン系重合体を含む液状混合物を、重合器から抜き出す重合工程と、液状混合物が通過する細管と、細管内をブテン系重合体の溶融温度以上に加熱する加熱手段とからなる濃縮器に、上記液状混合物を導入して、液状混合物中の重合溶媒および／または未反応モノマーの少なくとも一部を蒸発させる濃縮工程と、濃縮工程で細管出口より得られた液状混合物を、ホッパーに導入し、ブテン系重合体と重合溶媒および／または未反応モノマーとを分離する分離工程とを有することを特徴とするブテン系重合体の製造方法。

【請求項2】重合工程における重合が、溶液重合である、請求項1に記載のブテン系重合体の製造方法。

【請求項3】濃縮器が、外側に加熱手段を有し、内側に液状成分が通過する細管を有する構造である、請求項1または2に記載のブテン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明はブテン系重合体の製造方法に関する。詳しくは、重合により得られた分子量分布の広いブテン系重合体を、特定の濃縮器を用いて効率よく濃縮するブテン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ボリブテンなどのブテン系重合体は、軽量で、耐圧強度、高温・低温特性、高温(40～120°C)における内圧クリーフ耐久性、耐磨耗性、柔軟性などに優れるため、給水、給湯管用などの配管材料、耐熱止水シート、感電防止用フィルム・シートなど

のフィルムあるいはシートなど、各種用途に広く用いられている。

【0003】ブテン系重合体を、液相での重合により製造する場合には、重合器内の重合反応により生成したブテン系重合体が、重合器から重合溶媒および／または未反応モノマーとともに液状混合物として抜き出される。このため、得られたブテン系重合体を利用するには、重合器から抜き出された液状混合物から重合溶媒を除去し、ブテン系重合体を濃縮する必要がある。

【0004】液状混合物中のブテン系重合体を濃縮する方法としては、減圧条件で液状混合物中の重合溶媒および／または未反応のモノマーを揮発させるフラッシュにより、液状混合物から溶媒および／または未反応のモノマーを除去する方法が挙げられる。このようなフラッシュ分離は、高度の減圧を伴い、多くのポンプ動力エネルギーを必要とするため、エネルギーおよびコストの負荷が高い工程である。

【0005】ところで、ブテン系重合体としては、種々の性状のものが製造されてはいるが、より成形性に優れるものが望まれていた。また、ブテン系重合体を工業的により効率的に製造する方法の出現が望まれていた。本

発明者は、このような状況に鑑みて鋭意研究したところ、特定の分子量分布を示すブテン系重合体は、成形性に優れるとともに溶融時の流動性に優れ、細管を通過させる方式の濃縮器で好適に濃縮を行うことができ、フラッシュ分離の負荷を低減して効率的に製造できることを見出して本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】本発明は、液相での重合で得られた、特定のブテン系重合体を含む液状混合物を、効率的に濃縮して、成形性に優れたブテン系重合体を経済的に製造する方法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明のブテン系重合体の製造方法は、重合により得られたブテン系重合体を含む液状混合物を、重合器から抜き出す重合工程と、液状混合物が通過する細管と、細管内をブテン系重合体の溶融温度以上に加熱する加熱手段とからなる濃縮器に、上記液状混合物を導入して、液状混合物中の重合溶媒および／または未反応モノマーの少なくとも一部を蒸発させる濃縮工程と、濃縮工程で細管出口より得られた液状混合物を、ホッパーに導入し、ブテン系重合体と重合溶媒および／または未反応モノマーとを分離する分離工程とを有することを特徴としている。

【0008】このような本発明のブテン系重合体の製造方法では、重合工程における重合が、溶液重合であることも好ましく、また、濃縮器が、外側に加熱手段を有し、内側に液状成分が通過する細管を有する構造であることも好ましい。

【0009】

【発明の具体的な説明】以下、本発明について具体的に説明する。本発明のブテン系重合体の製造方法は、重合工程、濃縮工程および分離工程を有する。

重合工程。

本発明に係る重合工程は、1-ブテンを含有するモノマーを重合し、重合により得られたブテン系重合体を含む液状混合物を、重合器から抜き出す工程である。

【0010】重合に供するモノマーとしては、モノマー全量中に1-ブテンを70モル%以上含有するモノマーが好ましく、1-ブテンと、必要に応じて1-ブテン以外の炭素原子数が2～20のα-オレフィンから選ばれる少なくとも一種のオレフィンとからなるモノマーが好ましく用いられる。ここで1-ブテン以外の炭素原子数が2～20のα-オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。

【0011】重合は、重合器内において、モノマーが液相で重合反応する条件で行うのがよく、スラリー重合法、溶液重合法のいずれの方法で行ってもよいが、溶液重合法により行うのが望ましい。また重合は、通常、オレフィン重合用触媒の存在下で行う。オレフィン重合用

触媒としては、(a) バナジウム、ジルコニウム、チタンなどの遷移金属の化合物と、(b) 有機アルミニウム化合物(有機アルミニウムオキシ化合物)及び/又はイオン化イオン性化合物とからなる触媒などが使用できる。

【0012】具体的には、固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物及び/又はイオン化イオン性化合物とからなるメタロセン系触媒などが挙げられる。

【0013】重合には、重合溶媒を用いることもできる。本発明の重合工程で用いることのできる重合溶媒としては、不活性炭化水素溶媒が挙げられ、具体的には、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロベンタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいはこれらの混合物などを用いることができる。

【0014】重合は、通常-50～200°C、好ましくは0～100°Cの温度で行うのが望ましく、また、通常、常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で実施することができる。重合は、1基の重合器を用いて1段階で行ってもよく、2基以上の重合器を用いるなどの方法により、反応条件の異なる2段階以上で行ってもよい。

【0015】このような重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても実施することができ、このうち連続式を好ましく採用することができる。このような重合で生成するブテン系重合体は、GPCにより測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )が2～15の範囲にあることが望ましい。また、ASTM D1238の方法に準じて、230°C、荷重2.16kgの条件で測定したメルトフローレート(MFR)が、0.05～100g/10分程度であるのが望ましい。

【0016】本発明における重合工程では、重合生成物であるブテン系重合体を、重合溶媒および/または未反応のモノマー、重合触媒とともに液状混合物として重合器から抜き出す。

#### 濃縮工程

重合工程で生成し、重合器から抜き出したブテン系重合体は、重合溶媒および/または未反応モノマーを含む液状混合物であるため、ペレット状、ペール状などの製品としたり、成形品を製造するなど、生成したブテン系重合体を利用するためには、該液状混合物から重合溶媒あ

るいは未反応モノマーを除去し、ブテン系重合体を濃縮・分離する必要がある。

【0017】本発明における濃縮工程は、特定の濃縮器を用いて、液状混合物中の重合溶媒および/または未反応モノマーの少なくとも一部を除去することにより行う。本発明に係る濃縮工程で用いることのできる濃縮器は、液状混合物が通過する細管と、細管内をブテン系重合体の溶融温度以上に加熱する加熱手段とを有している。

【0018】濃縮器の細管とは、通常、内径が2～30cm程度の管を意味する。細管上には通気口が設けられており、また濃縮器の細管は直線状であるのが望ましい。また、本発明で用いることのできる濃縮器は、細管内をブテン系重合体の溶融温度以上に加熱する加熱手段を有している。加熱手段は、細管内をブテン系重合体の溶融温度以上に加熱するものであればよく、形状、加熱方式などを問わないが、濃縮器が、外側に加熱手段を有し、加熱手段の内側に液状成分が通過する細管を有する構造であって、細管の外側から、内側にある細管を通過する液状混合物を加熱する構造であるのがより好ましい。このような加熱手段としては、スチーム管あるいは電熱線などで濃縮器外周を取り囲む構造の手段が好ましい。加熱手段がスチーム管である場合には、他の反応や工程などの排熱あるいは余熱を加熱手段の熱エネルギー源として用いることもできる。

【0019】このような濃縮器に液状混合物を導入すると、液状混合物が細管を通過しながら加熱され、液状混合物中の重合溶媒および/または未反応モノマーの少なくとも一部が揮発する。細管中で揮発した重合溶媒および/または未反応モノマーは、最館内の液状混合物の流速を高め、伝熱効率を向上させる。このようにして濃縮工程では、液状混合物が細管中を移動するにつれて、液状混合物中の重合溶媒および/または未反応モノマーが除去され、ブテン系重合体が徐々に濃縮される。濃縮器内は、常圧であってもよく、減圧された状態であってもよい。

【0020】濃縮工程では、濃縮器の圧力条件、加熱温度、細管の長さなどにもよるが、液状混合物中に存在する重合溶媒および未反応モノマーの多くを、液状混合物中から除去することができる。本発明の濃縮工程では、これらの条件を特に限定するものではないが、濃縮器内の圧力が通常常圧～30kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～20kg/cm<sup>2</sup>程度であるのが望ましく、加熱温度が通常100～300°C、好ましくは140～250°C程度であるのが望ましい。

【0021】本発明では、重合工程で生成したブテン系重合体の分子量分布( $M_w/M_n$ )が3～15程度であり、分子量分布が広く、特に流動性に優れるため、重合溶媒や未反応モノマーなどの少なくとも一部が除去された後の濃縮工程後半であっても、液状混合物が細管中を

:(4) 002-317007 (P2002-317007A)

良好に流动する。このため本発明における濃縮工程では、濃縮器内において高度に重合溶媒および/または未反応モノマーを除去する条件で、ブテン系重合体の濃縮を行うことができる。

【0022】濃縮器の排出口である細管出口からは、重合溶媒および/または未反応モノマーの少なくとも一部が除去され、ブテン系重合体が濃縮された液状混合物が排出される。

#### 分離工程

本発明における分離工程では、上記濃縮工程により細管出口より得られた液状混合物を、ホッパーに導入し、ブテン系重合体と、重合溶媒および/または未反応モノマーとを分離し、さらに濃縮されたブテン系重合体を得る。

【0023】分離工程で用いるホッパーとしては、液状混合物中の重合溶媒および/または未反応モノマーを蒸発除去しうるものをいずれも好ましく用いることができる、従来公知のものを用いることができる。本発明では、上記濃縮工程においてあらかじめ濃縮した液状混合

物を分離工程に供するため、ホッパーでの分離に係る負荷を大幅に低減することができ、分離工程におけるブテン系重合体の分離を効率よく高度に行うことができる。分離工程により得られたブテン系重合体は、ブテン系重合体が充分に濃縮されている。

【0024】このような本発明で得られたブテン系重合体は、残留する重合溶媒および/または未反応モノマーが充分に少なく、高純度のものであって、押出器に導入し、ペレットの作成などに用いることができる。本発明で得られたブテン系重合体は、分子量分布が広く流動性に優れ、押出器に導入して押出成形する際にも、優れた成型加工性を示す。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明によれば、重合器から抜き出されたブテン系重合体を含有する液状混合物を、効果的に濃縮してブテン系重合体を効率的に製造することができる。また、本発明によれば、分子量分布が広く、流動性に優れ、成型加工性に優れたブテン系重合体を、効率よく製造することができる。